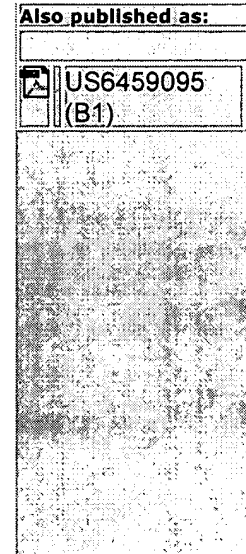


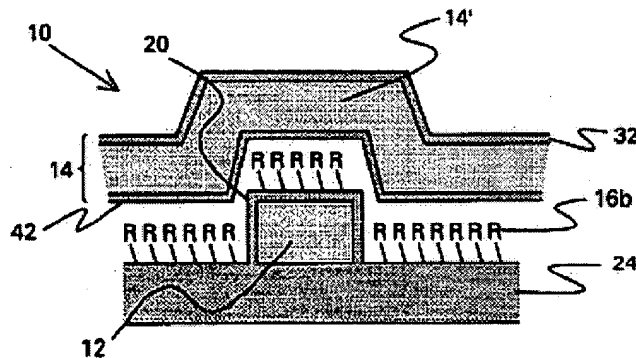
# Chemical synthesized components, intersects pair of crossing conductors which form crossing which has function for measurement in nanometer range

**Patent number:** DE10013013  
**Publication date:** 2000-10-26  
**Inventor:** HEATH JAMES R (US); KUEKES PHILIP J (US); WILLIAMS STANLEY R (US)  
**Applicant:** HEWLETT PACKARD CO (US)  
**Classification:**  
 - **International:** H01L51/20; H01L51/30; B81B7/04; B82B1/00; H01L29/861; H01L27/10  
 - **European:** G11C13/02, H01L51/20F, B82B1/00, H01L27/10  
**Application number:** DE20001013013 20000317  
**Priority number(s):** US19990282048 19990329



## Abstract of DE10013013

The conductor intersects a pair of crossing conductors which form a crossing. The crossing has a function for measurement in the nanometer range and the pair of crossing conductors form an electrochemical cell. An Independent claim is included for a method for producing the conductor intersection components, and a method for operating the conductor intersection component.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



①9 **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 13 013 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 100 13 013.5  
㉔ Anmeldetag: 17. 3. 2000  
㉕ Offenlegungstag: 26. 10. 2000

⑤ Int. Cl. 7:  
**H 01 L 51/20**  
H 01 L 51/30  
B 81 B 7/04  
B 82 B 1/00  
H 01 L 29/861  
// H01L 27/10

**DE 100 13 013 A 1**

③0 Unionspriorität:  
09/282,048 29. 03. 1999 US  
⑦1 Anmelder:  
Hewlett-Packard Co., Palo Alto, Calif., US  
⑦4 Vertreter:  
Schoppe, Zimmermann & Stöckeler, 81479  
München

⑦2 Erfinder:  
Heath, James R., Santa Monica, Calif., US;  
Williams, Stanley R., Mountain View, Calif., US;  
Kuekes, Philip J., Menlo Park, Calif., US

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Chemisch synthetisierte und aufgebaute elektronische Bauelemente

⑤7 Es wird eine Beschreibung zur Herstellung elektronischer Bauelemente geliefert, bei der die Bauelemente aus zwei sich kreuzenden Leitern bestehen, zwischen denen eine elektrisch adressierbare Molekülspezies angeordnet ist. Der Lösungsansatz ist extrem einfach und unaufwendig zu implementieren und läßt sich von Leiterdimensionen von mehreren Mikrometern zu Nanometermaßstababmessungen herunter verkleinern. Das Bauelement der vorliegenden Erfindung kann verwendet werden, um Kreuzschienenschalterarrays, Logikbauelemente, Speichervorrichtungen und Kommunikations- und Signalführungsvorrichtungen zu erzeugen. Die vorliegende Erfindung ermöglicht den Aufbau von molekularen, elektronischen Bauelementen auf einem Längenmaßstab, der von Mikrometern bis zu Nanometern reichen kann, über ein einfaches und unaufwendiges chemisches Aufbauverfahren. Das Bauelement wird entweder teilweise oder vollständig chemisch aufgebaut, wobei der Schlüssel zu der Skalierung darin besteht, daß die Position der Bauelemente auf dem Substrat definiert ist, sobald die Bauelemente aufgebaut worden sind, und nicht vor dem Aufbau.

**DE 100 13 013 A 1**

Die vorliegende Erfindung bezieht sich allgemein auf elektronische Bauelemente, deren Funktionslängenmaßstäbe in Nanometern gemessen werden, und insbesondere auf einfache Bauelemente, die als Bausteine verwendet werden, um kompliziertere Strukturen zu bilden, und auf die Verfahren zum Bilden solcher Bauelemente. Sowohl Bauelemente des Mikrometer- als auch des Nanometermaßstabs können gemäß den hierin beschriebenen Lehren aufgebaut werden.

Die integrierte Silizium-(Si-)Schaltung (IC; IC = integrated circuit) hat die Elektronik dominiert und ihr geholfen, zu wachsen, um einer der größten und bedeutendsten Industriezweige der Welt in den letzten 35 Jahren zu werden. Aus einer Kombination von physischen und ökonomischen Gründen jedoch erreicht die Miniaturisierung, die den Wachstum von Si-ICs begleitet hat, ihre Grenzen. Der derzeitige Maßstab von Bauelementen liegt in der Größenordnung von Zehnteln von Mikrometern. Neue Lösungen wurden vorgeschlagen, um die Elektronik zu immer kleineren Niveaus zu bringen; solche gegenwärtigen Lösungen sind auf das Aufbauen von Bauelementen des Nanometermaßstabs gerichtet.

Früher vorgeschlagene Lösungen für das Problem des Aufbaus von Bauelementen des Nanometermaßstabs umfaßten (1) die Verwendung von Lithographie für einen extrem feinen Maßstab unter Verwendung von Röntgenstrahlen, Elektronen, Ionen, Abtastsonden oder des Stanzens, um die Bauelementkomponenten zu definieren; (2) direktes Schreiben der Bauelementkomponenten durch Elektronen, Ionen oder Abtastsonden; oder (3) die direkte chemische Synthese und Verbindung von Komponenten mit kovalenten Bindungen. Das Hauptproblem bei (1) besteht darin, daß der Wafer, auf dem die Bauelemente aufgebaut werden, innerhalb eines kleinen Bruchteils der Größe der Bauelementmerkmale in mindestens zwei Dimensionen für mehrere aufeinanderfolgende Lithographiestufen ausgerichtet werden muß, auf die ein Ätzen oder Aufbringen folgt, um die Bauelemente zu bilden. Dieses Steuerungsniveau verhält sich nicht gut, wenn die Bauelementgrößen auf Nanometermaßstababmessungen reduziert werden. Es wird extrem aufwendig, dasselbe zu implementieren, wenn die Bauelemente auf Nanometermaßstababmessungen verkleinert werden. Das Hauptproblem bei (2) besteht darin, daß dies ein serieller Prozeß ist, und daß das direkte Schreiben eines Wafers, der voll von komplexen Bauelementen ist, von denen jedes Trillionen von Komponenten enthält, gut und gern viele Jahre erfordern kann. Schließlich besteht das Problem bei (3) darin, daß Moleküle mit hohem Informationsgehalt typischerweise Makromolekülstrukturen sind, wie z. B. Proteine oder DNA, wobei beide extrem komplexe und bis zu diesem Zeitpunkt unvorhersagbare Sekundär- und Tertiärstrukturen aufweisen, die bewirken, daß dieselben sich in Helizen drehen, in Lagen falten und andere komplexe 3D-Strukturen bilden, die eine erhebliche und im allgemeinen schädliche Wirkung auf die erwünschten elektrischen Eigenschaften derselben haben, sowie es unmöglich machen, dieselben schnittstellenmäßig mit der Außenwelt zu verbinden.

Es verbleibt ein Bedarf nach einem grundlegenden Lösungsansatz, um Bauelemente des Nanometermaßstabs zu bilden, die verwendet werden können, um komplexere Schaltungen und Systeme zu bilden, und die sich ohne weiteres und kostengünstig zu Nanometermaßstababmessungen herab verkleinern lassen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Drahtkreuzungsbauelement bzw. ein Verfahren zum Herstellen und Betreiben desselben zu schaffen, mit dem komplexe Nanometerstrukturen mit weniger Aufwand aufgebaut werden können.

Diese Aufgabe wird durch ein Drahtkreuzungsbauelement gemäß Anspruch 1 und ein Verfahren gemäß Anspruch 9 oder 10 gelöst.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Weg für eine Herstellung von elektronischen Bauelementen geliefert, wobei die Bauelemente aus zwei sich kreuzenden Drähten bestehen, zwischen denen eine elektrisch adressierbare Molekülspezies angeordnet ist. Der Lösungsansatz ist extrem einfach und unaufwendig zu implementieren und läßt sich von Draht-, Leiter- bzw. Leitungsabmessungen von mehreren Mikrometern auf Nanometermaßstababmessungen verkleinern. Das Bauelement der vorliegenden Erfindung kann verwendet werden, um Kreuzschienenschalterarrays, Logikbauelemente, Speichervorrichtungen und Kommunikations- und Signalführungsvorrichtungen zu erzeugen.

Die vorliegende Erfindung ermöglicht einen Aufbau von molekularen, elektronischen Bauelementen über ein direktes und unaufwendiges chemisches Aufbauverfahren auf einem Längenmaßstab, der von Mikrometer bis Nanometer reichen kann. Das Bauelement wird entweder teilweise oder vollständig chemisch aufgebaut, wobei der Schlüssel zu der Skalierung darin besteht, daß die Position der Bauelemente auf dem Substrat definiert sind, sobald die Bauelemente aufgebaut worden sind, und nicht vor dem Aufbau.

Das elektronische Bauelement der vorliegenden Erfindung ist bei einer Realisierung ein molekularer Quantenzustandsschalter, der einen elektrisch einstellbaren Tunnelübergang zwischen zwei Drähten aufweist. Lediglich an der Überschneidung der zwei Drähte ist ein tatsächliches Bauelement definiert. Die exakte Position dieser Überschneidung ist für diese Architektur nicht wichtig. Die molekularen Bauelemente, die zwischen den Drähten angeordnet sind, können elektrochemisch oxidiert oder reduziert werden. Die Oxidation oder Reduktion des Moleküls bildet die Basis eines Schalters. Die Oxidation oder Reduktion beeinflußt die Tunnelstrecke oder die Tunnelbarrierenhöhe zwischen den zwei Drähten, wodurch sich die Ladungstransportrate über den Drahtübergang exponentiell ändert. Einige Molekültypen können reversibel betrieben werden, während andere irreversibel wirken werden. Der chemische Zustand der molekularen Schalter bestimmt den Tunnelwiderstand zwischen den zwei Drähten.

Die vorliegende Erfindung löst mehrere Probleme, die die gegenwärtige Festkörpertechnologie für elektronische Bauelemente plagen. Erstens ist die grundlegende Bauelementeinheit ein Molekül oder eine Schicht aus Molekülen an der Überkreuzung von zwei Drähten, wobei sich folglich ohne merkliche Änderung des Bauelementbetriebs die Bauelemente von Drähten von Mikrometerlängenmaßstäben zu Drähten von molekularen Längenmaßstäben (z. B. einem Nanometer) herab verkleinern lassen. Zweitens sind molekulare Bauelemente spannungsadressierbar, und nicht über ein elektrisches Feld adressierbar. Dies bedeutet, daß molekulare Schalter auf eine Spannung eingestellt werden können, und der Zustand des Schalters mit einer anderen Spannung (die entweder einen kleineren Betrag oder eine unterschiedliche Polarität aufweist) gelesen werden kann, und daß lediglich zwei Drähte für den gesamten Prozeß erforderlich sind. Bei den meisten Festkörperbauelementen sind insgesamt vier Drähte erforderlich, um den Zustand eines Schalters einzustellen und anschließend zu lesen. Diese umfassen zwei Drähte, die erforderlich sind, um den Zustand eines Schalters ein-

zustellen, und zwei unterschiedliche Drähte, die erforderlich sind, um den Zustand dieses Schalters zu lesen. Drittens sind die Bauelemente, die hergestellt werden, extrem vielseitig und können konfiguriert werden, um jegliche Anzahl von Aufgaben auszuführen, die vom Speicher über Logik zu Kommunikations- und Signal-Führung bis zur Energiespeicherung reichen. Schließlich ist der Herstellungsprozeß für diese Drähte im wesentlichen einfacher und toleranter gegenüber Herstellungsdefekten als es die gegenwärtige Technik ist, da lediglich zwei Drähte erforderlich sind, um diese Bauelemente zu adressieren und zu lesen, und da das Bauelement selbst nicht durch Hochauflösungslithographieschablonenbildung, sondern durch die relativ zufällige Überschneidung von zwei Drähten definiert wird.

Bevorzugte Ausführungsbeispiele der vorliegenden Erfindung werden nachfolgend bezugnehmend auf die beiliegenden Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

**Fig. 1A** eine schematische Darstellung von zwei sich kreuzenden Drähten gemäß der Erfindung, wobei sich mindestens ein Molekül an der Überschneidung der zwei Drähte befindet;

**Fig. 1B** eine perspektivische Höhenansicht, die das Bauelement, das in **Fig. 1A** gezeigt ist, zeigt;

**Fig. 2** eine schematische Darstellung der Schritte, die verwendet werden können, um diese Erfindung unter Verwendung von lithographisch aufgetragenen (Mikrometer- oder Submikrometermaßstabdurchmesser-) Drähten in die Praxis umzusetzen;

**Fig. 3** eine schematische Darstellung der Schritte, die eingesetzt werden können, um diese Erfindung unter Verwendung von chemisch hergestellten (Nanometermaßstabdurchmesser-) Drähten in die Praxis umzusetzen;

**Fig. 4A bis 4C** die Molekülstruktur von drei Molekülverbindungen von denen jede verwendet wurde, um diese Erfindung erfolgreich in die Praxis umzusetzen;

**Fig. 5** das Energieniveaudiagramm der Bauelemente, die gemäß dem Schema, das in **Fig. 2** dargestellt ist, hergestellt wurden und das Molekül verwenden, das in **Fig. 4C** gezeigt ist;

**Fig. 6A** eine Auftragung bezüglich der Koordinaten Strom (in Ampere) und Spannung (in Volt), die die elektrischen Antworten darstellt, die gemessen wurden, wenn ein Bauelement der vorliegenden Erfindung unter Verwendung des Schemas, das in **Fig. 2** gezeigt ist, und unter Verwendung des spezifischen Moleküls, das in **Fig. 4C** gezeigt ist, in die Praxis umgesetzt wurde;

**Fig. 6B** eine Auftragung bezüglich der Koordinaten der normalisierten Zustandsdichte ( $dI/dV \times V/I$ ) und der Spannung (in Volt), die eine experimentelle Messung der elektronischen Energieniveaus des molekularen Schalters darstellt, die in **Fig. 6A** gemessen wurden; die Messungen zeigen an, daß sich der Draht/Molekül/Draht-Übergang in dem "Schalter-geschlossen"-Zustand wie ein Resonanztunnelwiderstand und in dem "Schalter-offen"-Zustand wie ein Tunnelwiderstand wirkt; und

**Fig. 7** eine schematische Darstellung eines zweidimensionalen Arrays von Schaltern der vorliegenden Erfindung, wobei einen  $6 \times 6$ -Kreuzschienenschalter dargestellt ist.

Im folgenden werden verschiedene Definitionen angegeben. Der Ausdruck "selbstauserichtet" in Anwendung auf "Übergang", wie er hierin verwendet wird, bedeutet, daß der Übergang, der den Schalter bildet, und/oder eine andere elektrische Verbindung zwischen zwei Drähten erzeugt wird, wo auch immer sich zwei Drähte, von denen jeder beschichtet oder funktionalisiert sein kann, einander kreuzen, da es der Schritt des Kreuzens ist, der den Übergang erzeugt.

Der Ausdruck "selbstaufgebaut", wie er hierin verwendet wird, bezieht sich auf ein System, das auf natürliche Weise wegen der Identität der Komponenten des Systems eine geometrische Struktur einnimmt; das System erreicht durch Einnehmen dieser Konfiguration zumindest ein lokales Minimum bezüglich seiner Energie.

Der Ausdruck "einmal konfigurierbar" bedeutet, daß ein Schalter seinen Zustand lediglich einmal über einen irreversiblen Prozeß, wie z. B. eine Oxidations- oder Reduktionsreaktion, ändern kann; ein solcher Schalter kann beispielsweise die Basis eines programmierbaren Nur-Lese-Speichers (PROM) sein.

Der Ausdruck "umkonfigurierbar" bedeutet, daß ein Schalter seinen Zustand mehrmals über einen reversiblen Prozeß, wie z. B. eine Oxidation oder Reduktion, ändern kann; in anderen Worten ausgedrückt, kann der Schalter mehrere Male geöffnet und geschlossen werden, wie z. B. die Speicherbits in einem Direktzugriffsspeicher (RAM).

Der Ausdruck "bistabil" in Anwendung auf ein Molekül bedeutet ein Molekül, das zwei relativ niedrige Energiezustände aufweist. Das Molekül kann entweder irreversibel von einem Zustand in den anderen geschaltet werden (einmal konfigurierbar) oder reversibel von einem Zustand in den anderen geschaltet werden (umkonfigurierbar).

Mikrometermaßstababmessungen beziehen sich auf Abmessungen, deren Größe von 1 Mikrometer bis zu einigen Mikrometern reicht.

Submikrometermaßstababmessungen beziehen sich auf Abmessungen, die von 1 Mikrometer bis zu 0,04 Mikrometer herunter reichen.

Nanometermaßstababmessungen beziehen sich auf Abmessungen, die von 0,1 Nanometer bis zu 50 Nanometer (0,05 Mikrometer) reichen.

Mikrometermaßstab- und Submikrometermaßstabdrähte beziehen sich auf Stangen- oder Streifen-förmige Leiter oder Halbleiter mit Breiten oder Durchmessern, die Abmessungen von 1 bis 10 Mikrometer, Höhen, die von einigen Zehnteln Nanometern bis zu einem Mikrometer reichen können, und Längen von mehreren Mikrometern und mehr aufweisen.

Die wesentlichen Bauelementmerkmale sind in **Fig. 1A bis 1B** gezeigt. Ein Drahtkreuzungsschalter **10** weist zwei Drähte, Leiter bzw. Leitungen **12, 14** auf, von denen jeder entweder ein Metall- oder ein Halbleiter-Draht sein kann, und die sich unter einem gewissen Winkel, der nicht Null ist, kreuzen. Zwischen diesen Drähten befindet sich eine Schicht aus Molekülen oder Molekülverbindungen **16**, die in den **Fig. 1A und 1B** mit **R** bezeichnet sind. Die speziellen Moleküle **18** (die mit **R<sub>S</sub>** gekennzeichnet sind), die an der Überschneidung der zwei Drähte **12, 14** dazwischen angeordnet sind, sind als Schaltermoleküle identifiziert. Wenn über die Drähte eine geeignete Spannung angelegt wird, werden die Schaltermoleküle entweder oxidiert oder reduziert. Wenn ein Molekül oxidiert (reduziert) wird, wird eine zweite Spezies reduziert (oxidiert), so daß ein Ladungsausgleich stattfindet. Diese zwei Spezies werden dann ein Redoxpaar genannt. Ein Beispiel für dieses Bauelement bestünde darin, daß ein Molekül reduziert wird und dann ein zweites Molekül (die andere Hälfte des Redoxpaares) oxidiert wird. Bei einem weiteren Beispiel wird ein Molekül reduziert und einer der Drähte oxidiert. Bei einem dritten Beispiel wird ein Molekül oxidiert und einer der Drähte reduziert. Bei einem vierten Beispiel

wird ein Draht oxidiert, und ein Oxid, das dem anderen Draht zugeordnet ist, reduziert. In allen Fällen beeinflusst die Oxidation oder Reduktion die Tunnelstrecke oder die Tunnelbarrierenhöhe zwischen den zwei Drähten, wodurch sich die Ladungstransportrate über den Drahtübergang exponentiell ändert, und dies als die Basis für einen Schalter dient.

- Die elektrischen Aufgaben, die durch diese Bauelemente durchgeführt werden, sind größtenteils durch die Typen von Drähten (Elektroden) und die verwendeten Zwischendrahtmaterialien bestimmt. Tabelle I zeigt die verschiedenen Typen von Bauelementen, die aus verschiedenen Kombinationen der Drähte 12, 14 in den Fig. 1A bis 1B hergestellt werden können.

Tabelle I

## Draht-(Elektroden-)Materialien

Bauelement- Typ	Metall- Metall (gleich)	Metall- Metall- (unter- schiedl.)	Metall- halb- leiter	Halbleit- ter-Halb- leiter (p- n-Über- gang)	Halbleit- ter-Halb- leiter (Hetero- übergang)
Widerstand	X	X	X		
Tunnel- widerstand	X	X	X		
Resonanz- Tunnel- widerstand	X	X	X		
Diode		X	X	X	X
Tunneldiode		X	X	X	X
Resonanz- Tunneldiode		X	X	X	X
Batterie		X	X		X

- Abhängig von den Molekülen oder Materialien, die zwischen den Drähten (den Elektroden) verwendet werden, kann jeder Übergang die elektrischen Funktionstypen, die im folgenden beschrieben werden, entweder direkt auf ein Kontakt der Drähte hin zeigen, oder der Übergang kann eine Schaltfunktion aufweisen, die wirkt, um die zwei Drähte miteinander elektrisch zu verbinden oder zu trennen. Dieser Schalter kann entweder einmal konfigurierbar oder umkonfigurierbar sein. In dem ersten Fall ist der anfängliche Zustand des Schalters offen oder geschlossen. Ein elektrisches Vorspannen des Schalters über eine spezielle Schwellenwertspannung hinaus, die durch die Materialien in dem Übergang bestimmt ist, der im wesentlichen eine elektrochemische Zelle ist, oxidieren oder reduzieren das Material oder die Moleküle zwischen den Drähten, um den Schalter irreversibel zu schließen bzw. zu öffnen, wodurch derselbe seinen anfänglichen Zustand dauerhaft umkehrt. In dem zweiten Fall ist es durch Durchfahren der Polarität und des Betrags der Spannung an dem Schalter über die geeigneten Schwellenwerte hinaus möglich, die geeignet ausgewählten Materialien oder Moleküle reversibel zu oxidieren oder zu reduzieren, um den Schalter viele Male zu öffnen oder zu schließen. In beiden Fällen hängt der Typ der elektrischen Verbindung, die zwischen den Drähten hergestellt ist, wenn dieselbe geschlossen ist, von den Materialien, aus denen die Drähte (oder Elektroden) hergestellt sind, sowie der Identität der Moleküle oder Materialien zwischen den Drähten ab.

Die vorhergehende Tabelle I zeigt eine Matrix der verschiedenen Typen von Funktionen, die aus verschiedenen Kom-

binationen von Elektrodenmaterialien und Materialien oder Molekülen, die in dem Übergang verwendet werden, erhalten werden können. Ein Widerstand weist eine lineare Stromspannungscharakteristik auf, und wird durch ein beabsichtigtes Über-Reduzieren des Übergangs zwischen verschiedenen Typen von Drähten hergestellt, um im wesentlichen einen Kurzschluß zwischen den Drähten zu bilden. Das Gegenteil zu diesem Prozeß besteht darin, einen Übergang zu Über-Oxidieren, was den Draht in einer örtlich begrenzten Region aufbrauchen wird und den Draht in diesem Draht an der Position des Übergangs wirksam unterbrechen wird (einen Leerlauf erzeugen wird). Ein Tunnelwiderstand behält eine dünne, etwa 2 Nanometer dicke, isolierende Sperrschicht zwischen den Drähten bei und weist eine exponentielle Stromspannungscharakteristik auf. In dem Fall, daß die Übergangsmoleküle oder -materialien einen scharf definierten Energiezustand innerhalb der Bandlücke einer elektrisch isolierenden Sperrschicht aufweisen, auf die durch ein elektrisches Vorspannen des Übergangs zugegriffen werden kann, kann die Verbindung zwischen den Drähten einen Fluß eines elektrischen Stroms, der durch den Resonanztunnelprozeß dominiert wird, aufweisen. Die Resonanztunnelung kann einen oder mehrere Wendepunkte in der ansonsten exponentiellen Stromspannungscharakteristik eines Tunnelwiderstands erzeugen. Eine Diode ist ein Übergang, der Strom leichter in eine Richtung als in die andere leitet, und weist folglich eine Asymmetrie in der Stromspannungscharakteristik für positive und negative Spannungen auf. Eine Tunneldiode weist sowohl die Positiv-Negativ-Spannungsasymmetrie der Diode als auch die exponentielle Stromspannungscharakteristik des Tunnelwiderstands auf. Eine Resonanztunnelndiode weist eine Positiv-Negativ-Spannungsasymmetrie sowie einen Peak in ihrer Stromspannungscharakteristik auf, derart, daß über einen begrenzten Bereich eines ansteigenden Betrags der Spannung der Betrag des Stroms tatsächlich abfällt, ein Phänomen, das als negativer differentieller spezifischer Widerstand bekannt ist. Schließlich ist eine Batterie ein Schaltungselement, das wirkt, um eine konstante Spannungsdifferenz zwischen ihren Elektroden zu halten, solange die Batterie ausreichend geladen ist, z. B. ein ausreichender Vorrat von oxidierenden und reduzierenden Mitteln vorhanden ist, die durch eine isolierende Sperrschicht getrennt sind. Das Laden der Batterie wird durch Anlegen der geeigneten Spannung über den Übergang durchgeführt, der, wie es zuvor beschrieben wurde, eine elektrochemische Zelle ist, um das Material oder die Moleküle in dem Übergang lediglich teilweise zu oxidieren oder zu reduzieren. Im allgemeinen wird jeder reale Übergang zwischen Drähten, die durch den im vorhergehenden beschriebenen Prozeß gebildet sind, tatsächlich zwei oder mehrere der elektrischen, beschriebenen Funktionen aufweisen, wobei die wirksamen Schaltungselemente in Reihe geschaltet sind.

Somit kann die vorliegende Erfindung abhängig von den Bauelementeigenschaften, die von der aufgebauten Schaltung erwünscht sind, mit jeglicher Anzahl von Metall- oder Halbleiter-Draht/Molekül-Kombinationen durchgeführt werden.

Im folgenden wird die Herstellung der Drahtelektroden beschrieben.

1. Prozeß-definierte Drähte (definiert als Drähte, die durch herkömmliche Elektronikschaltungsverarbeitungstechniken präpariert werden; die Drähte werden typischerweise auf einem Substrat als Teil einer Schaltung präpariert):

Metallische Drähte und Halbleiterdrähte mit Durchmessern, die von mehreren Mikrometern bis zu einem einzigen Mikrometer reichen (definiert als Mikrometermaßstab), oder mit Durchmessern, die von einem einzigen Mikrometer runter bis zu 40 Nanometern reichen (definiert als Submikrometermaßstab), können unter Verwendung einer wohletablierten Technik präpariert werden, einschließlich lithographischen Technologien (optischen, Ultraviolett- oder Elektronenstrahl-Technologien). Diese Drähte weisen normalerweise eine Streifenform oder einen rechteckigen Querschnitt auf, obwohl kreisförmige Querschnitte nicht ausgeschlossen sind, wobei die Breite des Drahts durch den lithographischen Prozeß bestimmt ist, der verwendet wird, um den Draht zu definieren, und dessen Höhe durch die Menge des aufgetragenen Materials in der Region, die durch die Lithographie definiert ist, definiert ist.

2. Chemisch vorbereitete Drähte (diese Drähte werden durch andere Techniken als den herkömmlichen elektronischen Verarbeitungstechnologien präpariert; die Drähte werden typischerweise als ein Vollmaterial und nicht als Teil einer Schaltungsplatte präpariert):

Metall- und Halbleiternanodrähte sind definiert als Drähte mit Durchmessern unter 50 Nanometern (typischerweise 2 bis 20 Nanometer) und mit Längen in dem Bereich von 0,1 Mikrometer bis 50 Mikrometer (typischerweise 5 bis 10 Mikrometer). Diese können chemisch unter Verwendung jeglicher einer Anzahl von Techniken präpariert werden, die in den Referenzen, die im folgenden angegeben werden, beschrieben sind.

Ein Beispiel einer berichteten Technik zur Herstellung von Halbleiternanodrähten aus dem Halbleiterelement Germanium besteht darin, Germaniumtetrachlorid und Phenyltrichlorgermanium mit einer Dispersion von Natriummetall in der Lösung Toluol und zwar bei einer Temperatur in der Nähe von 300°C in einem geschlossenen Behälter, unter einer inerten Umgebung für eine Zeitdauer von einigen Tagen reagieren zu lassen. Diese Präparation erzeugt Einkristallgermaniumnanodrähte mit Durchmessern von 3 bis 30 Nanometern und Längen von 0,5 bis 10 Mikrometern.

Ein zweites Beispiel einer berichteten Technik zur Herstellung von Halbleiternanodrähten aus dem Halbleiterelement Silizium besteht darin, ein Ziel, das elementares Silizium und Eisen enthält, lasermäßig zu verdampfen. Das Ziel wird in einem Vakuumofen bei 1.300°C plaziert, wobei während des Verdampfungsprozesses ein Inertgas durch den Ofen geleitet wird. Diese Technik erzeugt Siliziumdrähte, die Durchmesser in dem Bereich von 20 bis 30 Nanometern und Längen, die von 1 bis 20 Mikrometern reichen, aufweisen.

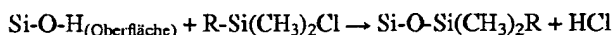
Ein Beispiel einer berichteten Technik zur Herstellung von metallischen Nanodrähten aus dem Metallelement Gold besteht darin, Golddrähte in den Poren eines dünnen Films eines anodisch geätzten Aluminiumoxids elektrochemisch zu wachsen. Das Aluminiumoxid wird in einer sauren Lösung gelöst, wobei die Goldnanodrähte freigegeben werden, die dann gesammelt werden. Goldnanodrähte, die auf diese Art und Weise gewachsen sind, sind durch Durchmesser, die von 20 bis 30 Nanometer reichen, und Längen, die von 0,5 bis 5 Mikrometer reichen, charakterisiert.

Nanodrähte aus verschiedenen Metall- und Halbleitermaterialien können auf eine Vielzahl von Weisen präpariert werden, die im folgenden aufgelistet werden. Einige dieser Bauelemente erfordern dotierte Halbleiterdrähte, wie beispielsweise dotiertes Silizium.

Für den Fall von Siliziumdrähten können die Drähte dotiert werden, wenn die Drähte physisch präpariert werden. In diesem Fall ist es erforderlich, das Dotiermaterial in den Reaktionsbehälter hinzuzufügen, während die Drähte gebildet werden. Bei der Laserablation/Vakuumofen-Präparationstechnik, die im vorhergehenden beschrieben wurde, wird beispielsweise eine kleine Menge eines Dotiergases, wie z. B. Phosphortrihydrid (PH<sub>3</sub>) oder Arsentrihydrid (AsH<sub>3</sub>), in das Inertgas (z. B. Argon) hinzugefügt, das während des Laserablations/Drahtbildungs-Prozesses durch den Vakuumofen fließt.

Umgekehrt können diese Drähte modulationsdotiert werden, indem deren Oberflächen mit geeigneten Molekülen – entweder elektronenentziehenden Gruppen (Lewis-Säuren, wie z. B. Bortrifluorid (BF<sub>3</sub>)) oder Elektronen-abgebende Gruppen (Lewis-Basen, wie z. B. Alkylaminen) – beschichtet werden, um dieselben zu p-Typ- bzw. n-Typ-Leitern zu machen. Siehe hierzu die Drahtpräparationsrouten, die im folgenden aufgelistet sind. Fig. 1B zeigt eine Beschichtung 20 auf einem Draht 12 und eine Beschichtung 22 auf einem Draht 14. Die Beschichtungen 20, 22 können Modulationsdotierbeschichtungen, Tunnelsperrschichten (z. B. Oxide) oder andere funktionell geeignete Nanomaßstabmaterialien sein. Alternativ können die Drähte 12, 14 selbst mit einer oder mehreren R-Spezies 16 beschichtet sein, wobei dort, wo die Drähte sich kreuzen, R<sub>s</sub> 18 gebildet wird. Oder als eine weitere Alternative können die Drähte 12, 14 mit Molekülspezies 20, 22 beschichtet sein, die beispielsweise ermöglichen, daß einer oder beide Drähte weggelassen werden kann, um Kolloidsysteme zu bilden, wie es im folgenden erörtert wird.

Um die Drähte über Modulationsdotierung zu dotieren, ist es erforderlich, die Oberfläche der Drähte unter Verwendung von organischen oder anorganischen Molekülen zu funktionalisieren, die mit den Si-O-H-Gruppen an der Oberfläche der Drähte kovalente Bindungen eingehen werden. Wenn Siliziumnanodrähte Luft ausgesetzt werden, bildet sich auf natürliche Weise eine dünne Oberflächenschicht (1 nm) aus SiO<sub>2</sub>, wobei an der Grenzfläche SiO<sub>2</sub>/Luft die SiO<sub>2</sub>-Oberfläche durch Si-O-H-Bindungen abgeschlossen wird. Gruppen, die sich mit Si-O-H-Gruppen binden oder dieselben ersetzen, umfassen R-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3-x</sub>, R-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3-x</sub>, R-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>Cl<sub>3-x</sub> und andere, sind aber nicht auf dieselben begrenzt. In diesem Fall stellt R einen organischen oder anorganischen Anteil dar, der elektronenentziehende (eine Lewis-Säure) oder elektronenabgebende Gruppen (eine Lewis-Base) enthalten kann. Diese Chemie des Verbindens von Molekülen mit einer SiO<sub>2</sub>-passivierten Siliziumoberfläche ist wohletabliert. Eine veröffentlichte Beispielsreaktion zum Verbinden von Molekülen mit der Oberfläche von SiO<sub>2</sub>-passiviertem Silizium ist:



Andere Halbleiterdrähte können mit Organoaminen, Organothiolen, Organophosphaten, usw. funktionalisiert werden. Keine frühere Beschreibung dessen, wie chemisch synthetisierte Halbleiternanodrähte modulationsmäßig dotiert werden, ist bisher in der Literatur erschienen.

Für den Fall von anderen Nanodrähten, wie z. B. Metallnanodrähten, können die Drähte chemisch mit R-SH (für Gold- oder Silberdrähte) funktionalisiert werden, oder mit R-NH<sub>2</sub> (für Platindrähte und Palladiumdrähte), oder mit R-CO<sub>2</sub>H (für andere Metalle, wie z. B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-beschichtete Aluminiumdrähte oder Titandrähte), wobei die R-Gruppe einen gewissen organischen Anteil anzeigt, der dem Draht bestimmte chemische Eigenschaften verleiht – wie z. B. die Eigenschaft, die es einem Fachmann auf diesem Gebiet ermöglicht, die Drähte als ein Kolloid in einer Lösung zu dispergieren. Bei einem Beispiel können Golddrähte mit Dodecanethiol (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH) funktionalisiert werden. Das Dodecanethiol wird die Drähte nicht nur mit einer dünnen Oberflächentunnelbarriere versehen, sondern es ferner ermöglichen, daß die Drähte in einfachen organischen Lösungen dispergiert werden können, wie z. B. Hexan oder Chloroform.

Die folgenden Materialien können als Nanodrähte gemäß der aufgelisteten Referenz präpariert werden.

1. Silizium: A. M. Morales u. a., "A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires", Science, Bd. 279, S. 208–211 (9. Jan. 1998).

2. Germanium: J. R. Heath u. a., "A liquid solution synthesis of single crystal germanium quantum wires", Chemical Physics Letters, Bd. 208, S. 263–268 (11. Juni 1993).

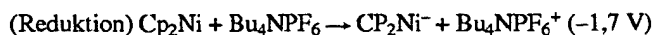
3. Metall-Nanodrähte: V. P. Menon u. a., "Fabrication and Evaluation of Nanoelectrode Ensembles", Analytical Chemistry, Bd. 67, S. 1920–1928 (1. Juli 1995).

4. Funktionalisierung von Silizium: T. Vismeyer u. a., "Combinatorial approaches toward patterning nanocrystals", Journal of Applied Physics, Bd. 84, S. 3664–3670 (1. Oktober 1998) (eine aus mehreren Referenzen).

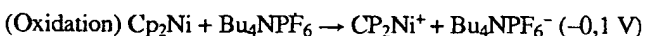
5. Funktionalisierung der Oberflächen von Gold-Nanostrukturen: D. V. Leff u. a., "Thermodynamic Size Control of Au Nanocrystals: Experiment and Theory", The Journal of Physical Chemistry, Bd. 99, S. 7036–7041 (4. Mai 1995).

Molekulare Schaltkomponenten können aus jeglicher Anzahl von unterschiedlichen Klassen von Molekülen stammen, wiederum abhängig von den gewünschten Eigenschaften des Bauelements.

Die Schlüsselerfordernis der Moleküle besteht darin, daß, wenn dieselben zwischen zwei Drähten angeordnet sind, dieselben elektrochemisch modifiziert (d. h. oxidiert oder reduziert) werden können, indem über die Drähte eine Spannung angelegt wird. Wenn die Molekülkomponenten derart modifiziert sind, besteht die Gesamtwirkung darin, daß die Tunnelbarriere zwischen den zwei Drähten modifiziert wird, und daß die Stromflußrate geändert wird. Dies bildet die Basis eines Schalters, der wiederum für einen Speicher, Logikoperationen und Kommunikations- und Signalführungsnetzwerke, verwendet werden kann. Molekulare Schalter können Redoxpaare von Molekülen umfassen, bei denen das Anlegen einer Spannung eines der Moleküle reduziert und das andere oxidiert. Ein Beispiel eines solchen molekularen Redoxpaares kann sein: Nickelocen (Di-Cyclopentadienylnickel) oder Cp<sub>2</sub>Ni mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>). Die Reaktion würde dann folgendermaßen lauten:



oder



Das Nickelocensystem ist von speziellem Interesse, darin, daß die Reduktion, wie es durch Lösungsphasen-Zyklovoltammetrie untersucht ist, hoch asymmetrisch ist. Eine solche Asymmetrie ist analog zu Magnetisierungshysteresekennlinien, die die Basis für einen stabilen und neubeschreibbaren magnetischen Speicher bilden. Jedoch ist die Reduktion des Nickelocen in der Anwesenheit von Sauerstoff irreversibel, wie es durch Lösungsphasenvoltammetrie untersucht ist. In beiden Fällen modifiziert eine Reduktion oder Oxidation dieses Systems die Tunnelbarriere zwischen den zwei Drähten, zwischen denen die Moleküle angeordnet sind. Folglich könnte dieses System entweder als ein umkonfigurierbarer oder ein einmal konfigurierbarer molekularer Schalter arbeiten. Für Metallocensysteme siehe z. B. J. D. L. Holloway u. a., "Electron-transfer reactions of metallocenes: Influence of metal oxidation state on structure and reactivity", Journal of the American Chemical Society, Bd. 101, S. 2038-2044 (11. April 1979).

Die Verbinderspezies 16 weist ein Material auf, das eine erhebliche oder meßbare Hysterese in ihrer Stromspannungskennlinie zeigt, die entweder aus Lösungselektrochemie oder aus Stromspannungscharakteristika bei einem Festkörperübergang erhalten wird. Beispiele solcher Spezies umfassen Metallocene, Rotaxane, Pseudorotaxane und Catenane.

Die vorliegende Erfindung kann verwendet werden, um ein nützliches Bauelement auf jegliche von drei Weisen zu bilden. Wenn mindestens einer der Drähte ein dotierter Halbleiter ist, bildet die Resonanztunnelung zwischen den zwei Drähten durch die Elektronenzustände der Moleküle zuerst eine Resonanztunneldiode, die neben anderen Dingen als ein Invertierlogikelement dienen kann. Falls das Redoxpaar reversibel oxidiert oder reduziert werden kann, und falls eine Spannungshysterese in der Oxidations- oder Reduktions-Strom/Spannung-Abtastung existiert, bildet das Bauelement zweitens die Basis für ein Direktzugriffsspeicherelement, einen neueinstellbaren Schalter, für molekulare Logikgatter oder ein Signalkommunikations/Führungsnetzwerk. Falls das Redoxpaar irreversibel oxidiert oder reduziert werden kann, bildet das Bauelement schließlich die Basis für ein Nur-Lese-Speicher-Element, einen einmal konfigurierbaren Schalter, Logikgatter und ein Signalkommunikations/Führungsnetzwerk.

Für Mikrometermaßstabdrähte könnten Bauelemente, die aus Redoxpaaren hergestellt sind, gemäß dem Verfahren, das in den Fig. 2A bis 2D gezeigt ist, präpariert werden. Ein Isolationssubstrat 24 (z. B.  $\text{SiO}_2$ ) wird mit einem photocompfindlichen Abdeckmittel 26 beschichtet und dann mit einer Abschattungsmaske 28 bedeckt und einem Licht 30 ausgesetzt, wie es in Fig. 2A dargestellt ist. Die belichtete Struktur wird entwickelt, wobei ein metallischer Draht 12 (z. B. Al) auf das Substrat 24 aufgebracht wird. Eine dünne (1 bis 2 nm) Isolationsschicht 20 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) wird auf der Al-Oberfläche gebildet – in diesem Fall, indem einfach das strukturierte Substrat Luft ausgesetzt wird, wie es in Fig. 2B gezeigt ist. Als nächstes wird ein Redoxpaar 16, das in der Figur mit R bezeichnet ist, entweder durch eine chemisch selektive Aufbringung auf das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als ein Langmuir-Film über dem gesamten Substrat oder durch eine Sublimation der Moleküle auf das gesamte Substrat aufgebracht. In dem letztgenannten Fall existieren Redoxpaare sowohl auf 16a als auch auf 16b, dem aufgetragenen Draht 12 und dessen Isolationsschicht 20, wie es in Fig. 2C gezeigt ist. Als nächstes wird durch eine Abschattungsmaske ein zweiter Draht 14 senkrecht zu dem ersten Draht 12 aufgebracht. Der zweite Draht 14 kann eine Pufferschicht 38 (z. B. Ti oder Cr) umfassen, die eine Grenzfläche zu den aufgetragenen Molekülen bilden wird, und der ein dickerer Draht 14', der auf der Oberseite der Pufferschicht aufgebracht wird, folgt, oder derselbe kann lediglich aus einem einzelnen Draht 14 bestehen. Lediglich dort, wo sich die zwei Drähte 12, 14 kreuzen, ist ein Bauelement 10 definiert, da ein Anlegen einer Spannung über die zwei Drähte erforderlich ist, um das Bauelement zu adressieren. Folglich ist, solange sich die zwei Drähte 12, 14 überschneiden, keine weitere Ausrichtung der zwei lithographischen Schritte erforderlich, um ein einzelnes Bauelement 10 herzustellen.

Für Nanometermaßstabdrähte könnten Bauelemente, die aus Redoxpaaren hergestellt sind, gemäß dem Verfahren, das in den Fig. 3A bis 3C dargestellt ist, präpariert werden. In diesem Fall wird ein Metall- (d. h. Gold-) oder ein Halbleiter- (d. h. Silizium-) Nanodraht 12, möglicherweise mit einer Isolationsoberflächenschicht 20 (für Silizium ist dies das auf natürliche Weise auftretende  $\text{SiO}_2$ ; für Gold kann dies eine Alkylthiol-Molekülschicht sein) auf einem Substrat 34 aufgebracht, wie es in Fig. 3A dargestellt ist. Zweitens wird ein Redoxpaar von Molekülen 16 (in Fig. 3B als R bezeichnet) entweder als ein Langmuir-Blodgett-Film oder über eine gewisse andere Form des Aufbringens, wie z. B. die Vakuumsublimation, übertragen. Das Redoxpaar 16 kann sowohl den Draht 12 als auch das Substrat 34 bedecken. In dem letzten Schritt wird entweder ein Metall- oder ein Halbleiternanodraht 14, möglicherweise mit einer Isolationsschicht (nicht gezeigt) über den ersten Draht 12 hinweg aufgebracht. Lediglich diejenigen Redoxpaare 18, die zwischen den zwei Drähten 12, 14 angeordnet sind, sind als molekulare Schalter 10 definiert oder können als solche wirken, wie es in Fig. 3C gezeigt ist.

Bei einer Realisierung der vorliegenden Erfindung passen die Funktionsgruppen an den molekularen Drähten wie ein Schloß und ein Schlüssel zusammen. Ein Draht 12 ist mit einer Molekülspezies 20 beschichtet, wobei der andere Draht 14 mit der anderen Molekülspezies 22 beschichtet ist. Durch den einfachen Prozeß des Überkreuzens des einen Typs von beschichtetem Draht mit dem anderen erkennen sich die zwei Typen von Molekülen gegenseitig und bilden Verbindungen  $R_S$  miteinander, wodurch dieselben die zwei Drähte an einem Punkt verbinden und ein Redoxpaar an diesem Punkt bilden.

Bei einer weiteren Realisierung wird ein Draht 12 auf einem Substrat 12 aufgebracht, ein Satz von molekularen Schaltern gleichmäßig über dem gesamten Substrat aufgebracht, und dann ein zweiter Draht 14 über den ersten Draht herüber gelegt. Durch den einfachen Prozeß des Überkreuzens eines Typs von Draht mit einem weiteren, wird ein Schalter 10 an dem Kreuzungspunkt der zwei Drähte 12, 14 definiert, da es lediglich an diesem Kreuzungspunkt vorkommt, daß eine Spannung an den molekularen Schalter angelegt werden kann. Das restliche molekulare Schaltermaterial könnte von dem Substrat gewaschen werden, chemisch zur Reaktion gebracht oder einfach an Ort und Stelle belassen werden, abhängig von den nachfolgenden Verarbeitungserfordernissen. Ein Beispiel eines solchen Bauelements 10 würde darin bestehen, das Schema, das in den Fig. 2A bis 2D beschrieben ist, zu verwenden, bei dem eine Aluminiumelektrode 12 unter Verwendung von herkömmlichen Lithographietechniken aufgebracht wird. Auf das Aussetzen der Elektrode bezüglich



Luft hin bildet sich auf natürliche Weise eine dünne (1 nm)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht 20 auf der Oberfläche der Elektrode. Als zweites wird durch Vakuumsublimation ein dünner Film 16 aus Nickelocen aufgebracht. Schließlich wird durch eine lithographisch definierte Abschattungsmaske eine zweite Metallelektrode 14 (z. B. Gold) senkrecht zu der ersten Elektrode 12 aufgebracht. Ein Bauelement 10, das auf diese Weise hergestellt wurde, kann als ein umkonfigurierbarer Schalter dienen, bei dem der "Schalter-geschlossen"-Zustand ein Resonanztunnelwiderstand wäre, und der "Schalter-offen"-Zustand ein Tunnelwiderstand wäre. Dieses Bauelement könnte die Basis für einen Direktzugriffsspeicher, ein Kommunikations- und Signalführungsnetzwerk und ein konfigurierbares Logiknetzwerk bilden.

Bei einer weiteren Realisierung ist der Übergang 18 zwischen jedem Paar von sich kreuzenden Drähten 12, 14 eine kleine elektrochemische Zelle, die als eine Batterie wirkt. Für einen Betrieb werden die zwei Elektroden 12, 14 an einem konstanten Potential zueinander gehalten, da die Struktur der Batterie zwei Teile einer Oxidation-Reduktion-Reaktion durch eine Isolationsperrschicht trennt, und der einzige Weg, damit die chemische Reaktion fortschreiten kann, darin besteht, es zu ermöglichen, daß Strom von einer Elektrode zu der anderen durch eine externe Schaltung fließt. Das allgemeine Erfordernis, um eine Batterie zu bilden, besteht darin, daß die zwei Drähte oder Elektroden aus unterschiedlichen Elementen oder Verbindungen zusammengesetzt sein müssen. Bei den Übergängen, die hier beschrieben sind, sollte jedes Elektrodenmaterial 12, 14 eine Oxidbeschichtung 20, 22 aufweisen und kann ferner eine dazwischenliegende Schicht aus Molekülen 16 oder einem Material, das wirkt, um die zwei Elektroden mit deren Oxiden voneinander zu trennen (oder diese Trennung kann erzielt werden, falls die zwei Oxide dick genug sind), aufweisen. Die Batterie wird durch ein Anlegen einer Spannung der geeigneten Polarität und des geeigneten Betrags geladen, um die chemische Reaktion des Übergangs in der entgegengesetzten Richtung zu treiben wie derjenigen, die natürlicherweise in dem Übergang 18 auftreten würde, wenn die Materialien direkt gemischt würde. Die Batterie wird entweder durch ein externes Kurzschließen der geeigneten Drähte oder durch ein Anlegen einer externen Spannung, um kinetische Barrieren für die Reaktion zu überwinden, um zu ermöglichen, daß dieselbe zu einer Vervollständigung gelangt, entladen. Die Batteriefunktion des Übergangs befindet sich effektiv in Reihe mit einem der anderen Funktionen, die für solche Übergänge beschrieben wurden, z. B. mit einem Tunnelwiderstand usw.

Die vorliegende Erfindung wurde in die Praxis umgesetzt, um ein molekulares schalterbasiertes Bauelement herzustellen, das als ein elektrisch konfigurierbarer Nur-Lese-Speicher, als nicht-lineare Logikgatter, die als eine diodenbasierte Logik arbeiteten, oder ein einzelnes Führungsbaulement konfiguriert werden kann. Das Bauelement wurde gemäß dem Verfahren, das in den Fig. 2A bis 2D beschrieben wurde, hergestellt, und zwar mit folgenden Modifikationen: Ein 5 Mikrometer breiter Aluminiumdraht 12 wurde auf einem Siliziumsubstrat 24 unter Verwendung herkömmlicher lithographischer Verfahren aufgebracht. Der Draht 12 wurde mit einer Oxidbeschichtung 14 aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  versehen, der sich auf natürliche Weise bis zu einer Dicke von etwa 1,0 bis 1,5 nm bildete, wenn der Aluminiumdraht Luft ausgesetzt wurde. Eine der Molekülspezies, die in den Fig. 4A bis 4C gezeigt sind, wurde in einem Tetrahydrofuranlösungsmittel gelöst, als eine Langmuir-Monoschicht präpariert und als ein Langmuir-Blodgett-Einmolekülmonoschichtfilm 16 übertragen, der den Al-Draht 12 und das Siliziumsubstrat 24 bedeckte. Die Molekülverbindungen, die in den Fig. 4A bis 4C gezeigt sind, stammen von einer Klasse von Molekülverbindungen, die als Rotaxane bekannt sind. Jede Molekülverbindung besteht aus einer Hantelkomponente 36, einem Gegenion 38 und 0, 1 oder 2 (Bis-Para-Phenylen-34-Kranz-10-) Ringen 40 (Fig. 4A, 4C bzw. 4B).

Die Bedingungen für die Präparation der Langmuir-Monoschicht 16 waren ein Oberflächendruck von 28 Millinewton/Meter, der eine Oberflächenbedeckung von  $1 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$  erzielte. Es ist eine frühere Arbeit über LB-Filme ähnlicher Moleküle berichtet worden; siehe D. B. Amabilino u. a., "Aggregation of self-assembling branched [n]-rotaxanes", New Journal of Chemistry, Bd. 22, Nr. 9, S. 959-972 (11. Sept. 1998).

Ein zweiter Oberseitendraht 14 wurde senkrecht zu dem ersten Draht 12 aufgebracht. Der zweite Draht 14 wurde durch eine Abschattungsmaske unter Verwendung von Elektronenstrahlaufbringungstechniken aufgebracht, während das Substrat 24 bei Raumtemperatur gehalten wurde. Für diesen oberen Draht 14 wurde zuerst eine dünne (5 nm) Titanschicht 32 über den ersten Draht 12 herüber aufgebracht, wobei ein bestimmter Teil 18 der Molekülmonoschicht 16 zwischen der Ti-Schicht 32 und dem unteren Al-Draht 12 angeordnet war.

Als nächstes wurde durch die selbe Abschattungsmaske der obere Draht aus Aluminium 14' direkt auf der Oberseite des 11 Mikrometer breiten Ti-Drahts 32 mit einer näherungsweise Dicke von 1 Mikrometer aufgebracht. Die Titan/Aluminiumelektrode 14 könnte durch eine Titan/Gold- oder eine Chrom/Aluminiumelektrode ersetzt werden, ohne die grundlegenden Bauelementeigenschaften zu beeinflussen. Über 100 Bauelemente wurden auf diese Weise von jedem der drei Molekülverbindungen, die in den Fig. 4A bis 4C gezeigt sind, hergestellt, wobei die Ausbeute der Betriebsschalterübergänge für jeden Fall größer als 90% betrug.

Das Elektronenenergieniveaudiagramm des Bauelements 10 ist in Fig. 5 gezeigt. Die Energieniveaus (Fermi-Niveau) der unteren Aluminiumelektrode 12 und der oberen Titan/Aluminiumelektrode 14 sind an beiden Seiten des Diagramms angezeigt. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Passivierungsschicht 20 und die Titan/Molekül-Grenzflächenschicht 42 sind als Tunnelbarrieren angezeigt. Die Energieniveaus einer der Molekülverbindungen (Fig. 4C) (dieses spezielle Molekül enthält eine Hantel 36, ein Gegenion 38 und einen einzigen Ring 40) sind entweder als Leere Reduktionsniveaus 44 oder als gefüllte Oxidationszustände 46 angezeigt. Diese Energieniveaus wurden für dieses Molekül unter Verwendung einer Lösungsphasenpulsvoltammetrie gemessen. Der Betrieb dieses Bauelements ist in den Fig. 6A bis 6B dargestellt. Für all diese Bauelementmessungen wurde die Titan/Aluminiumelektrode 14 auf Masse gelegt.

Wenn eine negative Spannung über die zwei Drähte 12, 14 angelegt wird, tunnelt ein Strom zwischen denselben. Falls die angelegte Spannung derart ist, daß die leeren Elektronenzustände 44 des Rotaxan "auf einer Höhe" mit den Fermi-Niveaus eines der Drähte 14 liegen, wird der Stromfluß durch einen Resonanztunnelprozeß stark verstärkt, wobei in dem Bereich der Kennlinie, der in Fig. 6A mit 48 bezeichnet ist, eine "hohe" Stromflußrate gemessen wird. Dies ist als der "Schalter-geschlossen"-Zustand definiert. Die Messung der normalisierten Zustandsdichte dieses Resonanztunnelprozesses 50 (Fig. 6B) zeigt, daß ein Tunneln durch die leeren Elektronenzustände 44 des Rotaxans auftritt, wodurch ein Resonanztunnelwiderstand gebildet wird, der als ein geschlossener Schalter wirkt.

Wenn eine positive Spannung über die zwei Drähte 12, 14 angelegt wird, tunnelt wiederum ein Strom zwischen den-

selben. Falls die angelegte Spannung derart ist, daß sich die gefüllten Elektronenzustände **46** (siehe ebenfalls Kennlinie **52** in Fig. 6B) der Moleküle "auf gleicher Höhe" mit den Fermi-Niveaus einer der Elektroden **14** befinden, wird das Rotaxan oxidiert (siehe den Abschnitt der Kennlinie, der in Fig. 6A mit **54** bezeichnet ist). Die Oxidation des Rotaxans ist irreversibel und ändert physisch dessen chemische Struktur und somit die Molekülelektronenenergieniveaus in dem Bauelement **44**, **46**. Wenn wieder eine zweite Stromspannungsabtautung von 0 bis -2 Volt, die in Fig. 6A mit **56** bezeichnet ist, über die Drähte **12**, **14** angelegt wird, findet keine Resonanztunnelung von 0 bis -1 Volt statt, da die leeren Elektronenzustände **44** des Rotaxans nicht mehr verfügbar sind (siehe Kennlinie **58** in Fig. 6B). Dies bildet einen Tunnelwiderstand, der als ein offener Schalter wirkt. Dies kann in der Auftragung der normalisierten Zustandsdichte **58** für diese Abtautung **56** gesehen werden. Als ein Ergebnis wird eine "niedrige" Stromflußrate bei **56** gemessen.

Die vorhergehende Beschreibung ist die eines einmal konfigurierbaren molekularen Schalters und kann die Basis für bestimmte Typen von Speichern, Signalführungsnetzwerken und bestimmte Typen von Logikschaltungen bilden. Das Verhalten dieses molekularen Schalters ist derart, daß bei -1,8 Volt das Verhältnis des Stromflusses zwischen einem Schalter-"geschlossen"-Zustand **48** und einem Schalter-"offen"-Zustand **56** abhängig von dem speziellen Bauelement ein Faktor von 60 bis 80 ist.

In dem "Schalter-geschlossen"-Zustand kann dieses Bauelement als ein Resonanztunnelwiderstand (mit einer unteren Aluminiumelektrode **12** und einer oberen Titan/Aluminiumelektrode **14**) oder als eine Resonanztunneldiode (mit einer unteren Halbleiterelektrode **12**, z. B. Siliziumelektrode, und einer oberen Titan/Goldelektrode **14**) verwendet werden. In dem "Schalter-offen"-Zustand ist dieses Bauelement ein Tunnelwiderstand. Ein Bauelement, das zwischen einem Resonanztunnelwiderstand und einem Tunnelwiderstand oder zwischen einer Resonanztunneldiode und einem Tunnelwiderstand hin- und herschaltet, kann verwendet werden, um Draht-Logik-Gatter, eine Kommunikations- und Signalführungsschaltungsanordnung und einen programmierbaren Nur-Lese-Speicher zu erzeugen. Die Tatsache, daß die elektronischen Schalteigenschaften dieser Moleküle dieselben sind, ob dieselben getrennte Moleküle in Lösung (wie es durch eine Pulsvoltammetrie untersucht wird) oder die Übergangsmoleküle in diesen Festkörperbauelementen sind, zeigt an, daß sich diese Bauelemente von den Mikrometermaßstababmessungen der Arbeitsbauelemente, die hier erörtert wurden, zu Nanometer- oder Molekül-Maßstababmessungen verkleinern lassen.

Die hierin offenbarte und beanspruchte Technologie zum Bilden von sich kreuzenden Drähten (Mikrometer oder Nanometer) kann verwendet werden, um eine Vielzahl von Funktionen durchzuführen, und um eine Vielzahl von nützlichen Bauelementen und Schaltungen zum Implementieren einer Berechnung auf einem Mikromaßstab und sogar einem Nanomaßstab zu bilden.

Wie es in Fig. 7 dargestellt ist, kann der vorliegende Schalter **10** in einem zweidimensionalen Array repliziert werden, um eine Mehrzahl oder ein Array **60** von Schaltern zu bilden, um einen Kreuzschienenschalter zu bilden. Fig. 7 stellt ein  $6 \times 6$ -Array **60** dar, aber die Erfindung ist nicht auf die spezielle Anzahl der Elemente oder Schalter in dem Array begrenzt. Ein Zugriff auf einen einzelnen Punkt, z. B. 2b, erfolgt durch ein Aufprägen einer Spannung auf die Drähte **2** und **b**, um eine Änderung des Zustands der Molekülspezies **18** an dem Übergang derselben zu bewirken, wie es im vorhergehenden beschrieben wurde.

Folglich wurden chemisch synthetisierte und aufgebaute elektronische Bauelemente offenbart, die sich kreuzende Drähte aufweisen, die durch elektrochemisch schaltbare Molekülspezies an den dazwischen angeordneten Übergängen verbunden sind. Es ist für Fachleute auf dem Gebiet offenbar, daß verschiedene Änderungen und Modifikationen offensichtlich Natur vorgenommen werden können, und daß es beabsichtigt ist, daß alle solchen Änderungen und Modifikationen in den Schutzbereich der beiliegenden Ansprüche fallen.

#### Patentansprüche

1. Leiterkreuzungsbaulement (**10**), das ein Paar von sich kreuzenden Leitern (**12**, **14**), die dort einen Übergang (**18**) bilden, wo ein Leiter den anderen unter einem Winkel, der nicht Null Grad beträgt, kreuzt, und zumindest eine Verbinderspezies (**16**) aufweist, die das Paar von sich kreuzenden Leitern in dem Übergang verbindet, wobei der Übergang eine Funktionsabmessung im Nanometerbereich aufweist, wobei die zumindest eine Verbinderspezies (**16**) und das Paar von sich kreuzenden Leitern (**12**, **14**) eine elektrochemische Zelle (**10**) bilden.
2. Leiterkreuzungsbaulement (**10**) gemäß Anspruch 1, bei dem die zumindest eine Verbinderspezies (**16**) einen molekularen Quantenzustandsschalter bildet, der einen elektrisch einstellbaren Tunnelübergang zwischen den zwei Leitern (**12**, **14**) aufweist.
3. Leiterkreuzungsbaulement (**10**) gemäß Anspruch 1 oder 2, bei dem zumindest einer der zwei Leiter (**12**, **14**) eine Dicke aufweist, die etwa die selbe Größe wie die zumindest eine Verbinderspezies (**16**) aufweist, und über eine Größenordnung länger als sein Durchmesser ist.
4. Leiterkreuzungsbaulement (**10**) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem beide der zwei Leiter (**12**, **14**) eine Dicke aufweisen, die von Submikrometer zu Mikrometer reicht.
5. Leiterkreuzungsbaulement (**10**) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem der Übergang (**18**) ein einmal konfigurierbarer oder umkonfigurierbarer Schalter ist, und bei dem der Übergang (**18**) zumindest ein Element aufweist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Widerständen, Tunnelwiderständen, Dioden, Tunneldioden, Resonanztunneldioden und Batterien besteht.
6. Leiterkreuzungsbaulement (**10**) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem jeder Leiter (**12**, **14**) unabhängig von dem anderen einen Leiter oder einen Halbleiter aufweist, wobei der Halbleiter entweder intern dotiert ist oder mit einer Modulationsdotierungsbeschichtung (**20**, **22**) beschichtet ist.
7. Leiterkreuzungsbaulement (**10**) gemäß Anspruch 6, das ferner eine Isolationsschicht (**20**, **22**) auf zumindest einem der Leiter (**12**, **14**) aufweist.
8. Leiterkreuzungsbaulement (**10**) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem die zumindest eine Verbinderspezies (**16**) ein bistabiles Molekül aufweist, wobei das bistabile Molekül ein Molekül ist, das eine erhebliche Hysterese in seiner Stromspannungskennlinie zeigt, die entweder aus einer Lösungsselektrochemie oder aus Stromspan-

nungscharakteristika in einem Festkörperübergang erhalten wird.

9. Verfahren zum Herstellen des Leiterkreuzungsbauelements (10) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Verfahren folgende Schritte aufweist:

(a) Bilden des ersten Leiters (12);

(b) Aufbringen der zumindest einen Verbinderspezies (16) über zumindest einem Abschnitt des ersten Leiters (12); und

(c) Bilden des zweiten Leiters (14) über den ersten Leiter (12), um den Übergang (18) zu bilden.

10. Verfahren zum Betreiben des Leiterkreuzungsbauelements (10) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Verfahren das zumindest einmalige Vorspannen beider Leiter (12, 14) mit einer ersten Spannung aufweist, die ausreicht, um eine elektrochemische Reaktion in der Verbinderspezies (16) zu bewirken und den Zustand derselben umzuschalten.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, bei dem der Übergang (18) einen einmal konfigurierbaren Schalter, der durch ein Vorspannen der Leiter (12, 14) lediglich einmal eingestellt wird, oder einen umkonfigurierbaren Schalter bildet, der durch Vorspannen der Leiter (12, 14) mehr als einmal eingestellt und neueingestellt werden kann.

12. Verfahren gemäß Anspruch 10 oder 11, bei dem die zumindest eine Verbinderspezies (16) entweder oxidiert oder reduziert wird.

13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 bis 12, das ferner das Vorspannen beider Leiter (12, 14) mit einer zweiten Spannung, die niedriger als die erste Spannung ist, aufweist, um den Zustand des Schalters zu erfassen.

---

Hierzu 7 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -

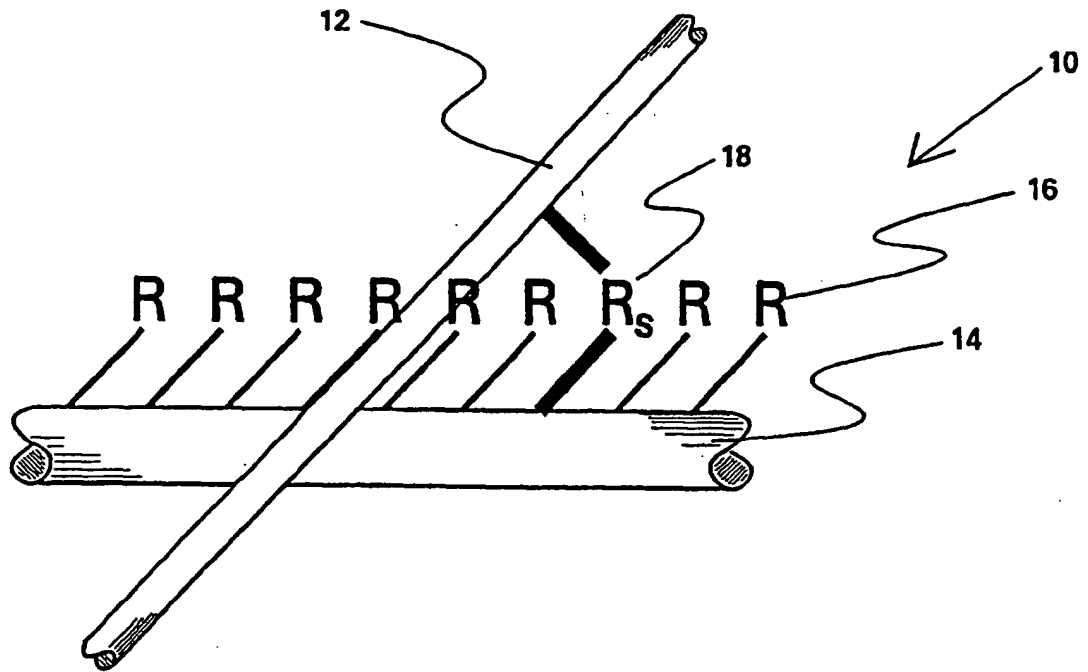


FIG. 1a

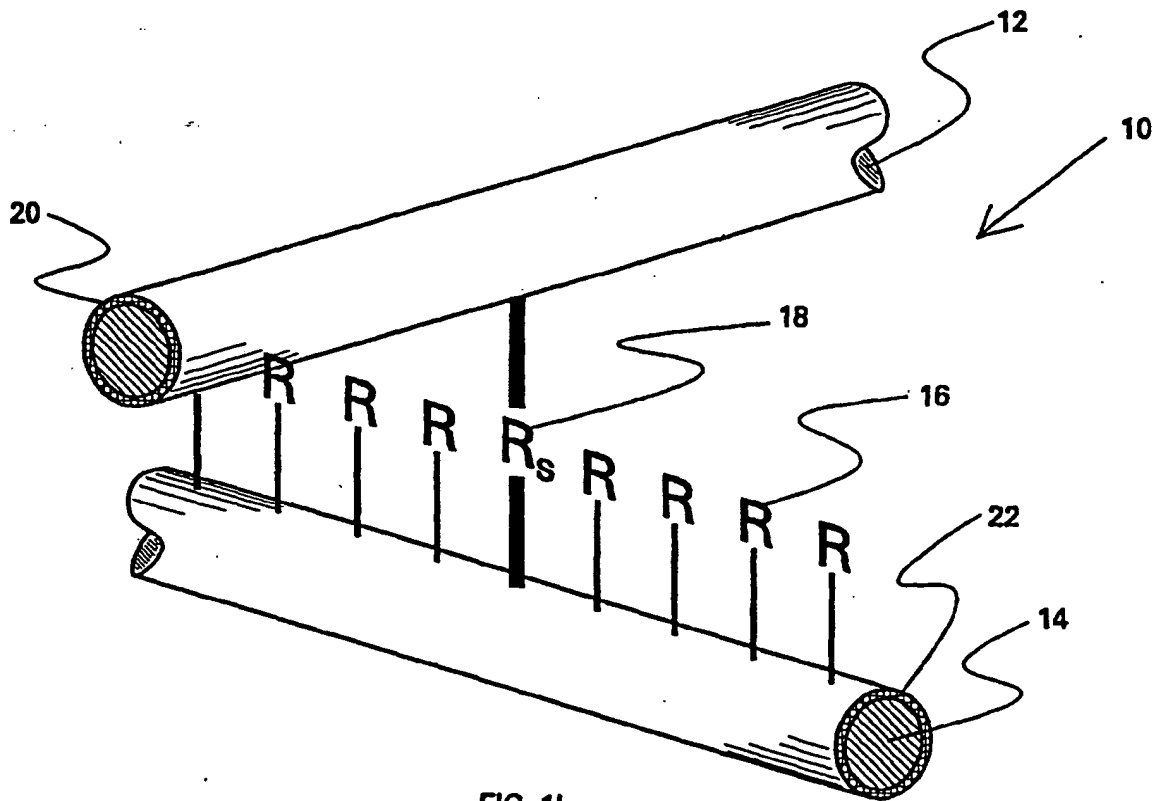


FIG. 1b

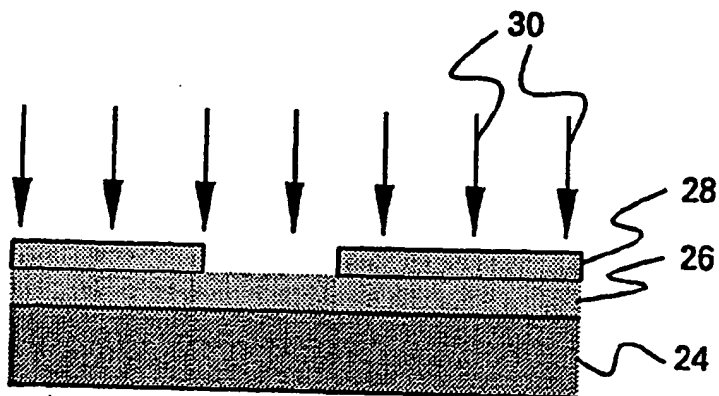


FIG. 2a

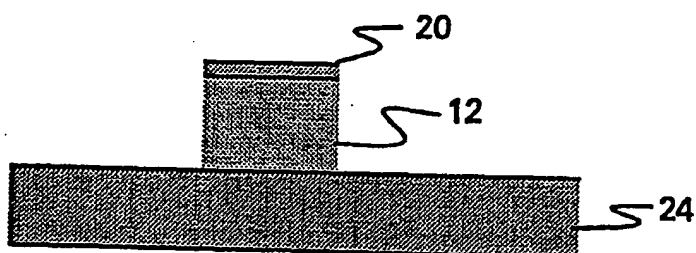


FIG. 2b

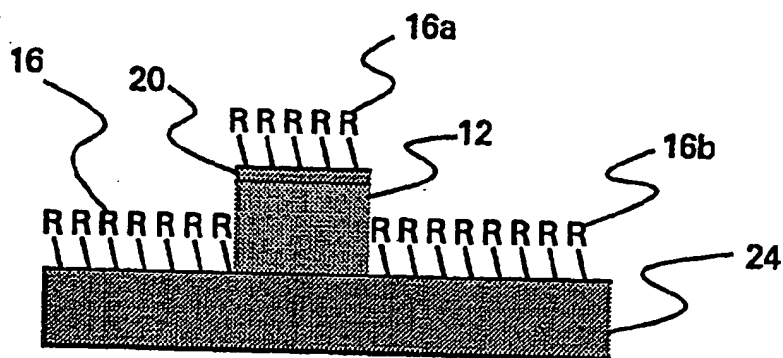


FIG. 2c

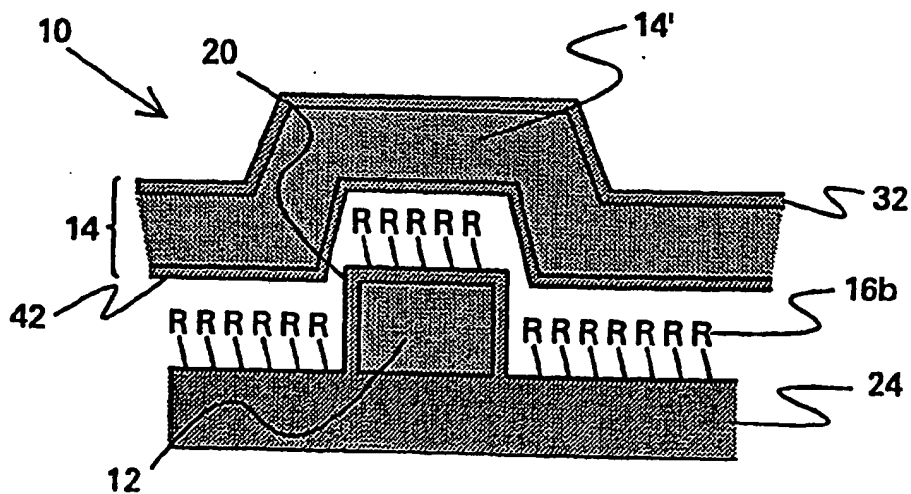


FIG. 2d

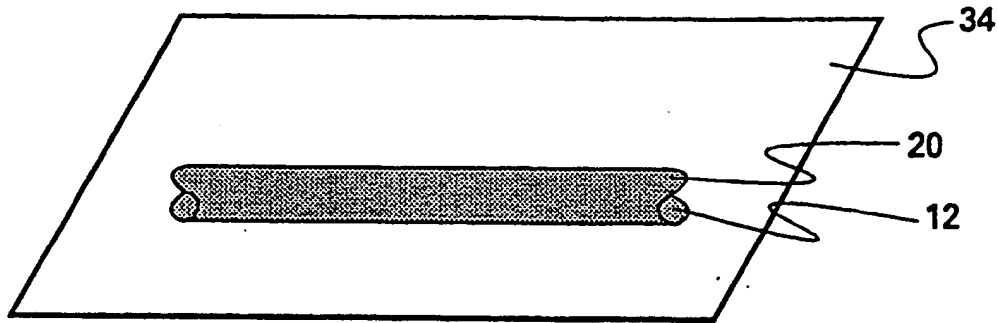


FIG. 3a

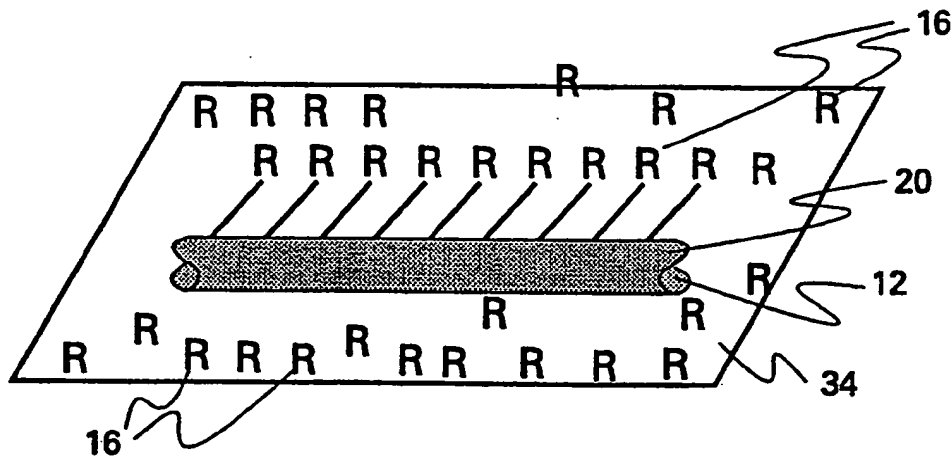


FIG. 3b

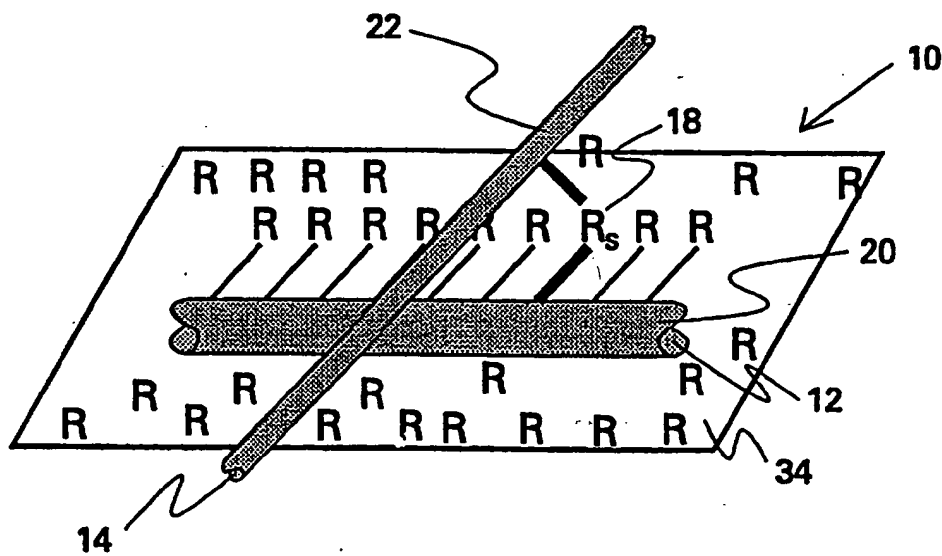
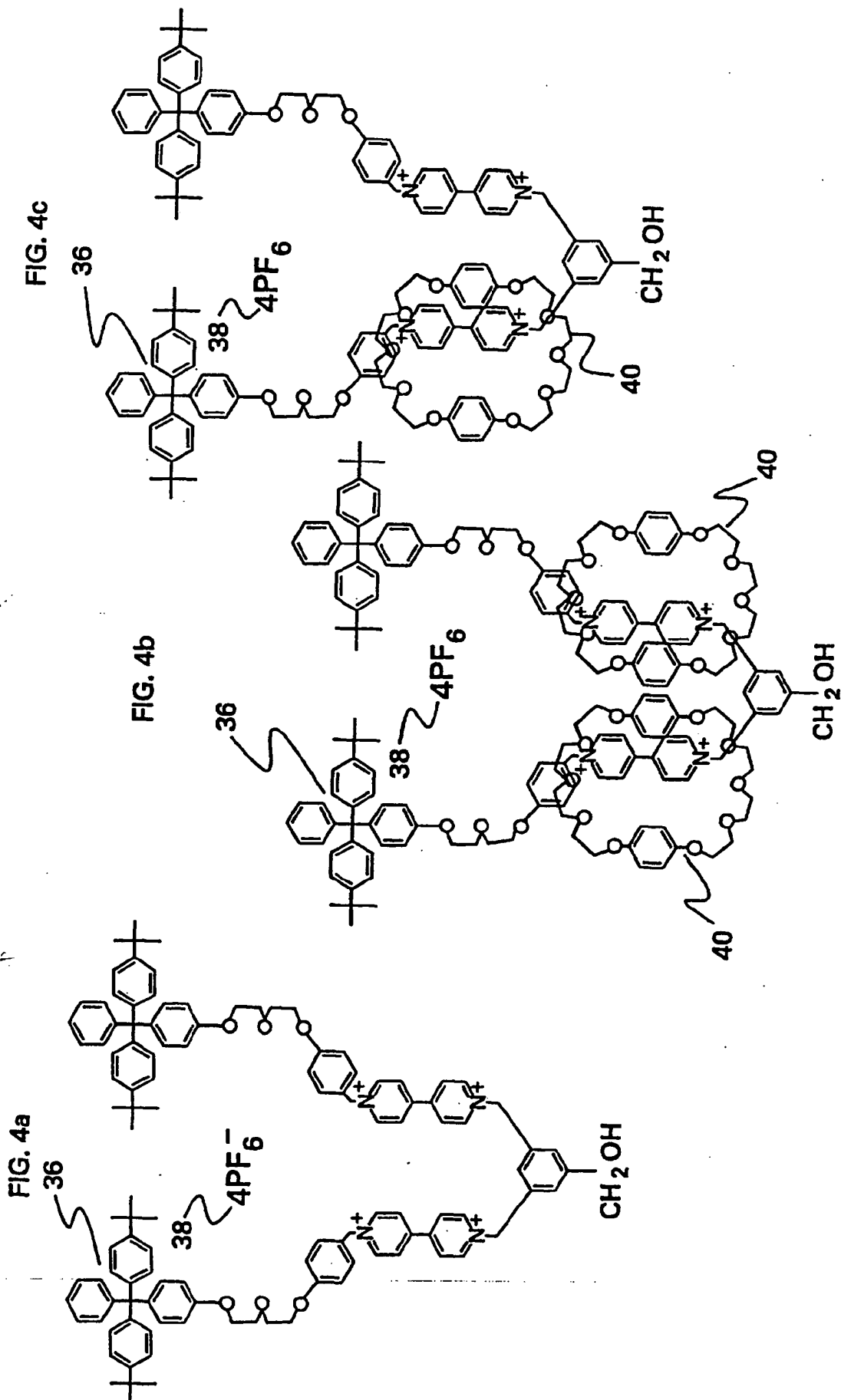


FIG. 3c





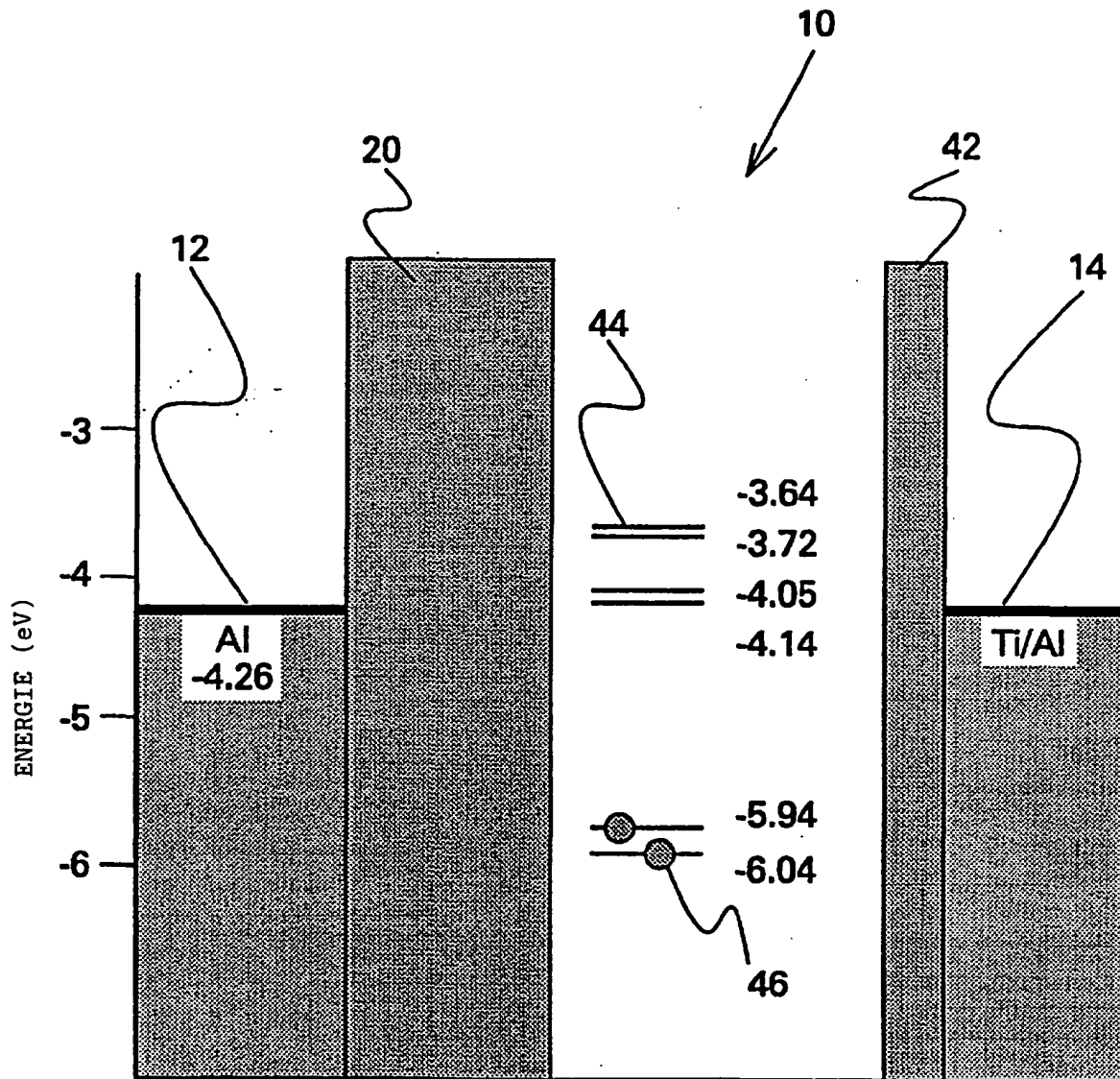


FIG. 5

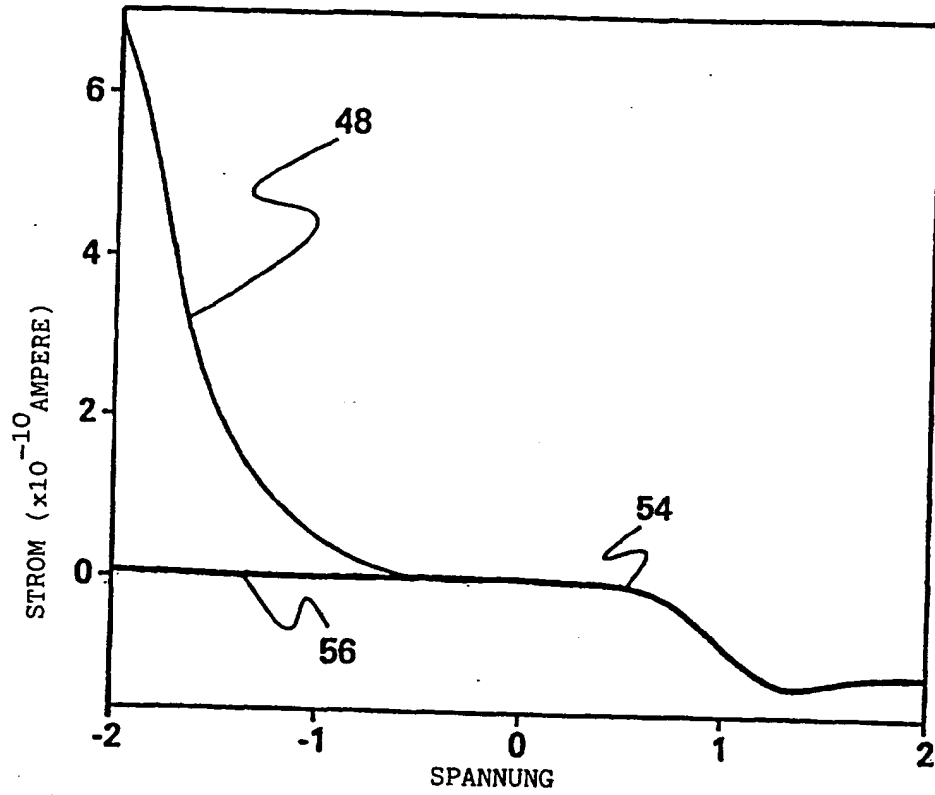


FIG. 6a

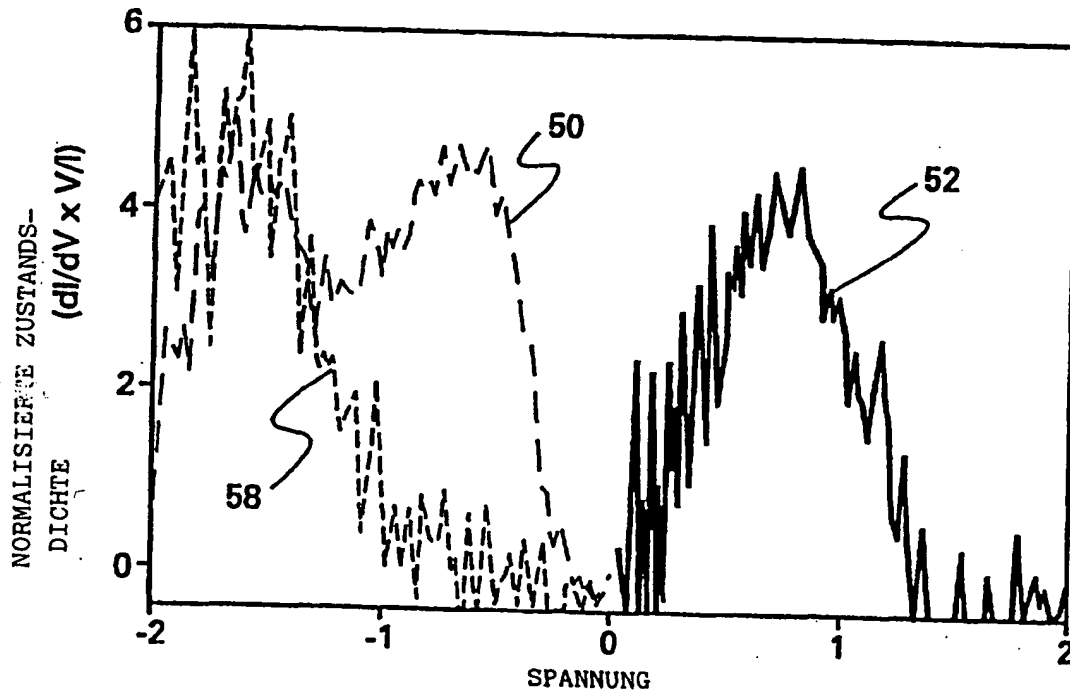


FIG. 6b

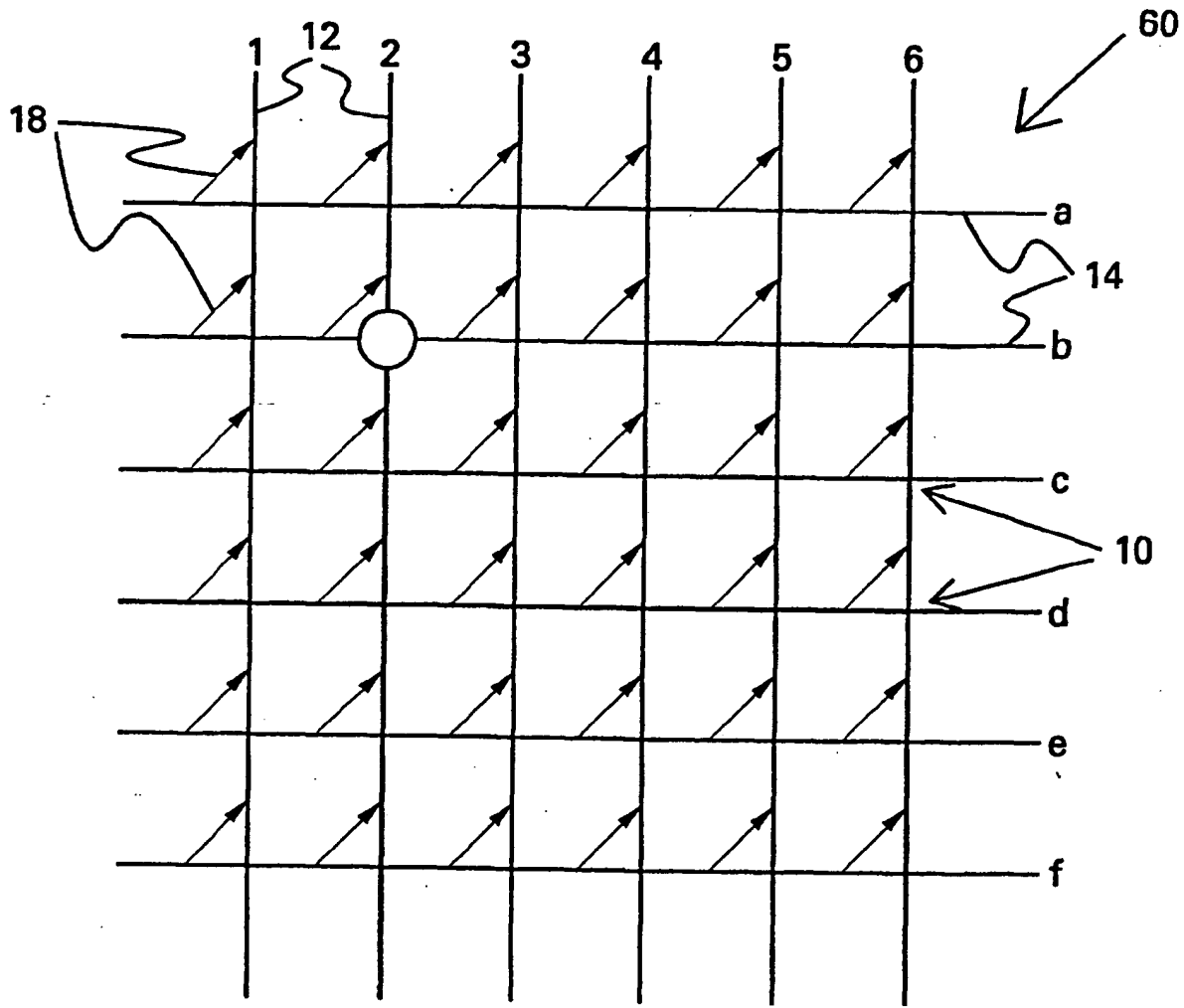


FIG. 7